

MASTERBATCH TYPE CURING AGENT FOR ONE-PACK TYPE EPOXY POLYMER

Patent number: JP1070523
Publication date: 1989-03-16
Inventor: ISHIMURA SHUICHI; others: 03
Applicant: ASAHI CHEM IND CO LTD
Classification:
- international: C08G59/50
- european:
Application number: JP19880199019 19880811
Priority number(s):

Also published as:

 EP0304503 (A1)
 US4833226 (A1)
 EP0304503 (B1)

Abstract of JP1070523

PURPOSE: To obtain the titled curing agent having excellent storage stability and improved curing characteristics, by blending a curing agent containing a specific powdery amine compound as a core and a reaction product of the above-mentioned amine compound with an epoxy polymer as a shell with an epoxy polymer in a specific proportion.

CONSTITUTION: The aimed curing agent, obtained by blending (A) a curing agent containing a powdery amine compound having one or more tertiary amino groups and bonded groups (e.g. urea bond) absorbing infrared rays at 1,630-1,680cm<-1> wavelength and bonded groups (e.g. biuret bond) absorbing infrared rays at 1,680-1,725cm<-1> wavelength on the surface without any primary and secondary amino groups as a core and a reaction product of the above- mentioned amine compound with an epoxy polymer as a shell with (B) an epoxy polymer in an amount of 10-50,000pts.wt. based on 100pts.wt. component (A) and suitable as adhesives, etc. Furthermore, the component (A) can be obtained by treating a reaction product of an alicyclic secondary amine with a monoepoxy compound, etc., with an imidazole compound, dispersing the treatment product in an epoxy polymer, adding and reacting an isocyanate compound.

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A) 昭64-70523

⑫ Int.Cl.⁴

C 08 G 59/50

識別記号

NJA

庁内整理番号

7602-4J

⑬ 公開 昭和64年(1989)3月16日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全18頁)

⑭ 発明の名称 一液性エポキシ樹脂用マスターバッチ型硬化剤

⑮ 特願 昭63-199019

⑯ 出願 昭63(1988)8月11日

優先権主張 ⑰ 1987年8月26日 ⑯ 米国(US)⑮ 89368

⑰ 発明者	石村秀一	静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内
⑰ 発明者	石川忠敬	静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内
⑰ 発明者	高橋泰	静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内
⑰ 発明者	大塚雅彦	岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内
⑯ 出願人	旭化成工業株式会社	大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
⑯ 代理人	弁理士 清水猛	外1名

明細書

1. 発明の名称

一液性エポキシ樹脂用マスターバッチ型硬化剤

2. 特許請求の範囲

1 分子中に少なくとも1個の3級アミノ基を有するが1級および2級アミノ基を有さず、波数1630～1680cm⁻¹の赤外線を吸収する結合基と波数1680～1725cm⁻¹の赤外線を吸収する結合基を少なくともその表面に有する粉末状アミン化合物(A)をコアとし、

上記アミン化合物(A)とエポキシ樹脂(B)の反応生成物をシェルとしてなる硬化剤(I)と、

上記硬化剤(I)100重量部に対して10～50.000重量部のエポキシ樹脂(B)とからなる一液性エポキシ樹脂配合品用マスターバッチ型硬化剤。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は新規な一液性エポキシ樹脂用マスターバッチ型硬化剤に関するものである。さらに詳し

くは、貯蔵安定性に優れ、かつエポキシ樹脂との配合が容易であり、かつ配合時に加わる機械的な剪断力によつても性能の変化が少なく、また、良好な硬化特性を与える一液性エポキシ樹脂配合品用マスターバッチ型硬化剤に関するものである。

(従来の技術)

エポキシ樹脂は、その硬化物が、機械的特性、電気的特性、熱的特性、耐薬品性、接着性等の点で優れた性能を有することから、塗料、電気電子用絶縁材料、接着剤等の幅広い用途に使用されている。

現在一般に使用されているエポキシ樹脂配合品は、使用時にエポキシ樹脂と硬化剤の二液を混合する。いわゆる二液性のものである。二液性エポキシ樹脂配合品は室温で硬化しうる反面、エポキシ樹脂と硬化剤を別々に保管し、必要に応じて両者を計量、混合した後、使用する必要があるため、保管や取り扱いが煩雑である。その上、可使時間が限られているため、予め大量に混合しておくことができず、配合頻度が多くなり、能率の低下を

免がれない。

こうした二液性エポキシ樹脂配合品の問題を解決する目的で、これまでいくつかの一液性エポキシ樹脂配合品が提案されてきている。例えば、ジシアングアミド、BF₃-アミン錯体、アミン塩、変性イミダゾール化合物等の潜在性硬化剤をエポキシ樹脂に配合したものがある。このうちジシアングアミドは古くから知られており、単独で硬化させる場合、170℃以上の硬化温度が必要である。ただし、配合品の貯蔵安定性は、常温保存の場合に6ヶ月以上である。しかしながら、この硬化温度を130～150℃の低温に下げるために、促進剤として、3級アミン化合物、イミダゾール化合物、ジメチル尿素化合物等を添加することが提案されている。その結果、硬化温度は低下するが、逆に可使時間(ボットライフ)が短くなり、ジシアングアミドの潜在性硬化の利点が十分に生かされなくなる。

その他の方法としては、エポキシ樹脂とアミン系硬化剤を混合し、ただちに冷凍して反応の進行

を停止させたもの、アミン系硬化剤をマイクロカプセル化したもの、モレキュラーシープに硬化剤を吸着させたもの等がある。しかし、冷凍型、マイクロカプセル型、モレキュラーシープ型は、現状においては性能面、特に硬化物特性が不良であり、実用化は殆どされていない。

また、特公昭43-17654号公報では、硬化剤をマイクロカプセル化して一液化を図っているが、この硬化剤を使用してエポキシ樹脂を硬化させるとには、機械的にマイクロカプセルを破壊しなければならなくなる。したがって、現在求められている特に圧をかけないで硬化させるという条件には適合しない。

また、特開昭58-83023号公報では、硬化剤粒子表面に存在する官能基をヨウ化メチル、酢酸等で封鎖するものであるが、単なる表面官能基の封鎖では、一液性に必要な特性、特に配合品の長い貯蔵安定性を持たせることはできない。

また、特公昭58-55970号公報、特開昭59-27914号公報、特開昭59-59720号公報およびヨーロッパ

特許公開第193,068明細書には、粉末状アミン化合物とイソシアネート化合物との組合せにより、一液性エポキシ樹脂組成物が得られることが開示されている。このうち、特開昭59-59720号公報には、一液化を達成したという作用機構の説明(推定)として、粉末状アミン化合物の表面をイソシアネート化合物により不活性化したとの機構が述べられているが、前述したように、単なる化合物の表面官能基の封鎖では、一液性エポキシ樹脂配合品に必要な特性、特に貯蔵安定性を保つことはできない。また、一液性エポキシ樹脂配合品を実際に使用するに際して、その配合品の均一性が重要である。そのためには、一般には、ロールその他の装置で粉末状の硬化剤をエポキシ樹脂中に均一に分散させる必要がある。

ところが、この四つの特許公報に開示されているいずれの方法を用いても、このような室温での分散操作時に適用される機械的剪断力によって、一旦生成した不活性な表面相が破壊され、目的とする配合品の貯蔵安定性が悪くなるという課題を

有している。

(発明が解決しようとする課題)

前記のように、従来の技術における一液性エポキシ樹脂配合品においては、それぞれ課題を有しており、一液性エポキシ樹脂配合品としての利点を十分に生かしていない。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、従来の技術における一液性エポキシ樹脂配合品の有する課題を克服し、しかも、一液性エポキシ樹脂配合品としての利点を十分に生かすことができる硬化剤を開発するため鋭意研究を重ね、本発明をなすに至ったのである。

すなわち、本発明は：

1分子中に少なくとも1個の3級アミノ基を有するが1級および2級アミノ基を有さず、波数1630～1680cm⁻¹の赤外線を吸収する結合基(1)と波数1680～1725cm⁻¹の赤外線を吸収する結合基(2)を少なくともその表面に有する粉末状アミン化合物(A)をコアとし、

上記アミン化合物(A)とエポキシ樹脂(B)の反

応生成物をシェルとなる硬化剤(I)と、

上記硬化剤(I)100重量部に対して10~50.0
00重量部のエポキシ樹脂(B)とからなる一液性エ
ポキシ樹脂用マスター・バッヂ型硬化剤(III)に關
するものである。

さらに、本発明は下記の実施の態様をも包含す
るものである：

1. アミン化合物(A)が、エポキシ樹脂と水の存
在下で3級アミノ基を有する化合物とイソシア
ネート化合物とを反応させて得られる反応生成物
である特許請求の範囲記載のマスター・バッヂ型硬
化剤。

2. 3級アミノ基を有する化合物が、1分子中にヒ
ドロキシル基を1個以上有するものである特許請
求の範囲記載のマスター・バッヂ型硬化剤。

3. 3級アミノ基を有する化合物が第一アミン又は
第二アミンとエポキシ基を有する化合物との反応
生成物である前記第2項記載のマスター・バッヂ型硬
化剤。

4. 第一アミンがジエチルアミノプロピルアミン

10. アミン化合物(A)において、波数が1630~16
80cm⁻¹の赤外線を吸収する結合基(1)が、ウレア基
であり、かつ1680~1725cm⁻¹の赤外線を吸収する
結合基(2)がピウレット基である特許請求の範囲記
載のマスター・バッヂ型硬化剤。

11. アミン化合物(A)において、結合基(1)の濃度
が1~1000meq/Kgである、特許請求の範囲記載の
マスター・バッヂ型硬化剤。

12. アミン化合物(A)において、結合基(2)の濃度
が1~1000meq/Kgである、特許請求の範囲記載の
マスター・バッヂ型硬化剤。

13. アミン化合物(A)が、波数が1730~1755cm⁻¹
の赤外線を吸収する結合基(2)を有するものである
特許請求の範囲記載のマスター・バッヂ型硬化剤。

14. 結合基(2)がウレタン基である前記第13項記載
のマスター・バッヂ型硬化剤。

15. アミン化合物(A)の結合基(1)、(2)、および(3)
の濃度がそれぞれ1~1000meq/Kg、1~1000meq/
Kg、および1~200meq/Kgである、前記第13項
記載のマスター・バッヂ型硬化剤。

である前記第3項記載のマスター・バッヂ型硬化剤。

5. 第二アミンがイミダゾール化合物、またはN
-メチルピペラジンである前記第3項記載のマス
ター・バッヂ型硬化剤。

6. エポキシ基を有する化合物がポリフェノール
化合物とエピクロルヒドリンとから合成されるも
のである前記第3項記載のマスター・バッヂ型硬
化剤。

7. 3級アミノ基を有する化合物が、イミダゾール
化合物とビスフェノールA型エポキシ樹脂との反
応生成物である特許請求の範囲記載のマスター
・バッヂ型硬化剤。

8. 3級アミノ基を有する化合物が、イミダゾール
化合物とモノエポキシ化合物との反応生成物であ
る特許請求の範囲記載のマスター・バッヂ型硬
化剤。

9. イソシアネート化合物が、トリレンジイソシ
アネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシア
ネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシア
ネートから選ばれた少なくとも1種類のものであ
る特許請求の範囲記載のマスター・バッヂ型硬
化剤。

16. シェルが、アミン化合物(A)対エポキシ樹脂
(B)の重量比90/10~20/80の割合で反応させて
得られたものである特許請求の範囲記載のマス
ター・バッヂ型硬化剤。

17. コアとシェルの比が重量比で100/0.1~100/
50である特許請求の範囲記載のマスター・バッヂ型
硬化剤。

18. エポキシ樹脂(B)がポリフェノールとエピク
ロルヒドリンの組合物である特許請求の範囲記載
のマスター・バッヂ型硬化剤。

19. エポキシ樹脂(B)がビスフェノールA型エポ
キシ樹脂またはビスフェノールF型エポキシ樹脂
である前記第19項記載のマスター・バッヂ型硬
化剤。

20. (I)の硬化剤とエポキシ樹脂(B)の比率が
100/100~100/500である特許請求の範囲記載の
マスター・バッヂ型硬化剤。

21. 1分子中に少なくとも1個の3級アミノ基を
有するが1級および2級アミノ基を有さず、波数
1630~1680cm⁻¹の赤外線を吸収する結合基(1)と波
数1680~1725cm⁻¹の赤外線を吸収する結合基(2)と

を少なくともその表面に有する粉末状アミン化合物(A)をコアとし、

上記アミン化合物(A)とエポキシ樹脂の反応生成物をシェルとしてなる硬化剤(I)と、

上記硬化剤(I)100重量部に対して10~50.00重量部のエポキシ樹脂(B)と、

グアニジン化合物、芳香族アミン化合物、カルボン酸無水物化合物およびヒドラジド化合物から選ばれる一つまたは二つ以上の化合物(C)とからなり、硬化剤(I)と化合物(C)の重量割合が、

$$0.02 \leq \frac{\text{化合物(C)}}{\text{硬化剤(I)}} \leq 1000$$

である一液性エポキシ樹脂用マスターバッヂ型硬化剤。

22. 化合物(C)がジアンジアミドであり、かつ硬化剤(I)および(C)の重量割合が、

$$0.02 \leq \frac{\text{ジアンジアミド}}{\text{硬化剤(I)}} \leq 50$$

である前記第21項記載の一液性エポキシ樹脂用マスターバッヂ型硬化剤。

60分の硬化で充分な性能を發揮し、また、130~200℃の高温では数十秒~数分という速硬化性を有する。

(4)機械的な外力を加えなくても、所定の温度以上の加熱によって、良好な硬化物を与える。

(5)本発明の硬化剤を用いたエポキシ樹脂配合品において、配合するために機械的剪断力が加えられる前後で、配合品の可使時間は殆ど変化しない。エポキシ樹脂配合品は、硬化剤が実質的に均一にエポキシ樹脂中に分散し、混合されている必要がある。均一でない場合には、得られた硬化物は不均質なものとなる。従って、硬化度合による製品のバラツキや、場合によっては硬化剤が未反応のまま残留し、耐水性等の硬化物特性に悪影響を及ぼす場合がある。この問題を回避するためには、配合品中の硬化剤が均一に混合されている必要があるが、硬化剤が粉末状の場合、特に微粉末の場合には、二次凝聚し易いため、一般にはロール等の機械的剪断力を加えて均一化を図っている。この操作において、前述したように、従来技術を用

23. 化合物(C)が無水メチルヘキサヒドロフル酸、無水メチルテトラヒドロフル酸、無水メチルナジック酸および無水ヘキサヒドロフル酸から選ばれた少なくとも1種のものであり、かつ硬化剤(I)および(C)の重量割合が、

$$1 \leq \frac{\text{化合物(C)}}{\text{硬化剤(I)}} \leq 1000$$

である前記第21項記載の一液性エポキシ樹脂用マスターバッヂ型硬化剤。

本発明の一液性エポキシ樹脂用マスターバッヂ型硬化剤は、従来の技術に比べて、以下の優れた特徴を有している。

- (1)マスターバッヂ型硬化剤なので、エポキシ樹脂に容易に均一に分散する。
- (2)長い可使時間(ボットライフ)を有している。0℃での可使時間が長いことは言うまでもないが、25~50℃の比較的高い温度においても、2週間~1年の長い可使時間を有している。
- (3)硬化に要する温度が低く、かつ硬化時間が短い。60~130℃の比較的低い温度においても5~

いて表面処理された粉末状硬化剤の場合には、一旦形成された不活性な表面層が破壊され易く、その結果、極端な場合には、全く表面処理した効果がみられないという結果を生じていた。

以下に、本発明の一液性エポキシ樹脂配合品用マスターバッヂ型硬化剤を構成する成分について詳細に説明する。

本発明のマスターバッヂ型硬化剤は、硬化剤(I)とエポキシ樹脂(B)が一定の比率で混合されてなるものである。

まず、硬化剤(I)の説明を行う。硬化剤(I)は、粉末状アミン化合物(A)からなるコアと、このアミン化合物(A)とエポキシ樹脂(B)の反応生成物からなるシェルから構成されている。

本発明でいう粉末状アミン化合物(A)は、3級アミノ基を有する粉末状アミン化合物(A)を処理して得られるものである。この3級アミノ基を有する粉末状アミン化合物(A)として、以下のものを挙げることができる。

- (1)分子中に一個以上の1級アミノ基を有する化

合物および/または、アミノ基を有する化合物と、カルボン酸化合物、スルホン酸化合物、イソシアネート化合物またはエポキシ化合物との反応生成物(a-1)；ただし、反応生成物の分子中に、1級アミノ基または2級アミノ基を有しているものは除外する。

(2)イミダゾール化合物(a-2)

次に、反応生成物(a-1)の原料について説明する。

1分子中に1個以上の1級アミノ基を有する化合物としては、脂肪族第一アミン、脂環式第一アミン、芳香族第一アミンのいずれを用いてもよい。

脂肪族第一アミンとしては、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、メタノールアミン、エタノールアミン、プロパンノールアミン、等を挙げることができる。

脂環式第一アミンとしては、例えば、シクロヘ

ルアミン等を挙げることができる。

イミダゾール化合物としては、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、2-ドデシルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール及びここに挙げたイミダゾール化合物のカルボン酸塩等を挙げることができる。

イミダゾリン化合物としては、2-メチルイミダゾリン、2-フェニルイミダゾリン、2-ウンデシルイミダゾリン、2-ヘプタデシルイミダゾリン等を挙げることができる。

反応生成物(a-1)の他の原料の例を以下に述べる。

カルボン酸化合物：例えば、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、ダイマー酸等。

スルホン酸化合物：例えば、エタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等。

イソシアネート化合物：例えば、トリレンジイ

キシルアミン、イソブチルジアミン、アミノエチルビペラジン及びジエチルアミノプロピルアミン等を挙げることができる。

芳香族第一アミンとしては、アニリン、トルイジン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等を挙げることができる。

1分子中に1個以上の2級アミノ基を有する化合物としては、脂肪族第二アミン、脂環式第二アミン、芳香族第二アミン、イミダゾール化合物、イミダゾリン化合物のいずれを用いてもよい。

脂肪族第二アミンとしては、例えば、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジベンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジメタノールアミン、ジエタノールアミン、ジプロパンノールアミン等を挙げることができる。

脂環式第二アミンとしては、例えば、ジシクロヘキシルアミン、N-メチルビペラジン等を挙げることができる。

芳香族第二アミンとしては、例えば、ジフェニルアミン、フェニルメチルアミン、フェニルエチ

ソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等。

エポキシ化合物としては、モノエポキシ化合物、ジエポキシ化合物、多価エポキシ化合物のいずれ又はそれらの混合物を用いてもよい。

モノエポキシ化合物としては、ブチルグリシルエーテル、ヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、バラ-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、バラキシリルグリシジルエーテル、グリシジルアセテート、グリシジルブチレート、グリシジルヘキソエート、グリシジルベンゾエート、エポキシ樹脂等を挙げることができる。

ジエポキシ化合物としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、カテコール、レゾルシンテトラブロモビスフェノールA等の二価のフェノール化合物；またはエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリブロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオ

ベンチルグリコールの二価アルコール化合物; α -オキシ安息香酸、 β -オキシナフトエ酸等のヒドロキシカルボン酸; フタル酸、テレフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸等のジカルボン酸とエピクロルヒドリンを反応させて得られるジグリシジル化合物; 3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(3,4-エポキシシクロヘキサン)カルボキシレート等の脂環式エポキシ化合物を挙げることができる。

多価エポキシ化合物としては、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等を用いることができる。

好ましいアミン化合物(a-1)は、脂環式第二アミンとモノエポキシ化合物との反応生成物であり、第二アミンの活性水素原子1当量に、エポキシ化合物のエポキシ基1当量を反応させて得られるものである。より好ましくは、脂環式第二アミンがN-メチルビペラジンの場合である。

の付加化合物が挙げられる。

使用されるイミダゾール化合物としては、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール等とそのカルボン酸塩が挙げられる。

カルボン酸としては、酢酸、乳酸、サリチル酸、安息香酸、アジピン酸、フタル酸、クエン酸、酒石酸、マレイン酸、トリメリット酸等が挙げられる。

また、使用される1分子中に1個以上のエポキシ基を有する化合物としては、ブチルグリシジルエーテル、ヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、 p -キシリルグリシジルエーテル、グリシジルアセテート、グリシジルブチレート、グリシジルヘキソエート、グリシジルベンゾエート、アリルグリシジルエーテル、 p - t -ブチルフェニルグリシジルエーテル、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のモノエポキ

イミダゾール化合物(a-2)としては、1-シアノエチル-2-ウンデシル-イミダゾール-トリメリテート、イミダゾリルコハク酸、2-メチルイミダゾールコハク酸、2-エチルイミダゾールコハク酸、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール等を挙げることができる。

これらのアミン化合物(a)の中で、硬化の容易性、貯蔵安定性が特に優れたものを得るためにには、1分子中にヒドロキシル基を1個以上有するイミダゾール誘導体が好ましい。

本発明に用いられるさらに好ましいアミン化合物は、イミダゾール化合物と分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有する化合物との反応により生成する、分子中に少なくとも2個のヒドロキシル基を有する化合物である。そのようなイミダゾール誘導体としては、例えばイミダゾール化合物あるいはイミダゾール化合物のカルボン酸塩と、1分子中に1個以上のエポキシ基を有する化合物

の付加化合物、あるいはエポキシ樹脂が挙げられる。

優れた硬化性、貯蔵安定性を得るためにには、イミダゾール化合物として、2-メチルイミダゾールあるいは2-エチル-4-メチルイミダゾールから選ばれた一つもしくはその混合物が好ましく、また、エポキシ化合物としては、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンを反応して得られるエポキシ樹脂が最も好ましい。

このイミダゾール化合物とエポキシ化合物の付加物は、1~5モルのイミダゾールと1~5モルのエポキシ化合物を反応させ、従来公知の一般的方法で行うことができる。

3級アミノ基を有する粉末状アミン化合物(A)の平均粒径は特別に制限するものではないが、平均粒径が大きすぎる場合、硬化性を低下させたり、硬化物の機械的な物性を損なうことがある。好ましくは平均粒径50μを越えないものであり、これ以上平均粒径が大きくなると硬化物の物性において、耐薬品性、機械的強度の低下を招く。最適には10μを越えないものである。

本発明でいう粒径とは、日本粉体工業技術協会編「凝聚工学」(昭和57年発行)の表-4.4中に示される遠心沈降法または沈降法で測定されるストークス径を指すものである。また、平均粒径は、モード径を指すものである。

本発明で用いられる化合物(A)において、1級アミノ基または2級アミノ基を有しているものを除外する目的は、これらの基を有する化合物をエポキシ樹脂、とりわけ液状エポキシ樹脂に配合する時に、配合品の粘度が極端に高くなるのを避けるためである。

粉末状アミン化合物(A)中の1630～1680cm⁻¹及び1680～1725cm⁻¹の赤外線を吸収する結合基は、赤外分光光度計を用いて測定することができるが、フーリエ変換式赤外分光光度計を用いることにより、より詳細に解析できる。

1630～1680cm⁻¹の吸収を有する結合基のうち、特に有用なものとして、ウレア結合を挙げることができる。

1680～1725cm⁻¹の吸収を有する結合基のうち、

特に有用なものとして、ピュレット結合を挙げることができる。

このウレア結合、ピュレット結合は、イソシアネート化合物と水または1分子中に1個以上の1級アミノ基を有するアミン化合物との反応により生成される。

結合基の代表であるウレア結合、及びの代表であるピュレット結合を生成するために用いられるイソシアネート化合物としては、1分子中に1個以上のイソシアネート基を有する化合物であればよいが、好ましくは1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物を用いることである。代表的なイソシアネート化合物としては、脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネート、芳香族ジイソシアネート、脂肪族トリイソシアネートを挙げることができる。

脂肪族ジイソシアネートの例としては、エチレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、ブチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等を挙げることができる。

1個以上の1級アミノ基を有するアミン化合物としては、脂肪族アミン、脂環族アミン、芳香族アミンを使用することができる。

脂肪族アミンの例としては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン等のアルキルアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等のアルキレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンベンタミン等のポリアルキレンポリアミンを挙げることができる。

脂環式アミンの例としては、シクロプロピルアミン、シクロブチルアミン、シクロペンチルアミン、シクロヘキルアミン、イソホロンジアミン等を挙げることができる。

芳香族アミンとしては、アニリン、トルイジン、ベンジルアミン、ナフチルアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等を挙げることができる。

粉末状アミン化合物(A)において、結合基の

脂環式ジイソシアネートの例としては、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等を挙げることができる。

芳香族ジイソシアネートの例としては、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートおよびポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート等を挙げることができる。

脂肪族トリイソシアネートの例としては、1,3,6-トリイソシアネートメチルヘキサン等を挙げることができる。

また、上記のイソシアネート化合物と1分子中に水酸基を有する化合物とのアダクト、例えば、イソシアネート化合物と α -ジヒドロキシアルカン類との反応生成物、イソシアネート化合物とビスフェノール類との反応生成物も用いることができる。イソシアネート化合物と水との予偏反応生成物も使用することができる。

結合基の代表であるウレア結合またはピュレット結合を生成させるための1分子中に

および結合基 α は、それぞれ1～1000meq/Kgおよび1～1000meq/Kgの範囲の温度を有していることが好ましい。結合基 α の温度が1meq/Kgより低い場合には化合物(A)の機械的な強さが充分でないため、配合品の可使時間が短い。

ここで、粉末状アミン化合物(A)の「機械的強さ」とは、(潜在性)硬化剤(B)の製造に当たり、ロールあるいはその他の装置の機械的剪断力により、エポキシ樹脂中に硬化剤やアミン化合物(A)等を均一に分散させるが、その機械的剪断強さにより該化合物が破壊されない強さを意味している。

また、1000meq/Kgより高い場合は硬化性が悪くなり、高温硬化が必要になるため実用的でない。さらに好ましい結合基 α の温度範囲は10～300meq/Kgである。

結合基 α の温度が1 meq/Kgより低い場合は化合物(A)の機械的強さが充分でないため配合品の可使時間が短い。また、1000meq/Kgより高くなると硬化性が悪く、高温硬化が必要になるため実

用的でない。さらに好ましい結合基 α の範囲は10～200 meq/Kgである。

本発明の粉末状アミン化合物(A)として好ましいのは、結合基 α および結合基 β の他に、波数が1730～1755cm⁻¹の赤外線を吸収する結合基 γ を有することである。

この結合基 γ のうち、特に有用なものは、ウレタン結合等である。このウレタン結合は、イソシアネート化合物と1分子中に1個以上の水酸基を有する化合物との反応により生成される。

結合基 γ の代表であるウレタン結合を生成するために用いられる1分子中に1個以上の水酸基を有する化合物としては、脂肪族飽和アルコール、脂肪族不飽和アルコール、脂環式アルコール、芳香族アルコール等のアルコール化合物：フェノール化合物を用いることができる。

脂肪族アルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、アミルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコ

ル、ノニルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルアルコール、ラウリルアルコール、ドデシルアルコール、ステアリルアルコール、エイコシルアルコール等のモノアルコール類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類を挙げることができる。その他エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,3-ブタジオール、ネオペンチルグリコール等の二価アルコール類；グリセリン、トリメチロールプロパン等の三価アルコール類；ベンタエリスリトール等の四価アルコール類を挙げることができる。

脂肪族不飽和アルコールとしては、アリルアルコール、クロチルアルコール、プロパルギルアルコール等を挙げることができる。

脂環式アルコールとしては、シクロペンタノ

ル、シクロヘキサノール等を挙げることができる。

芳香族アルコールとしては、ベンジルアルコール、シンナミルアルコール等のモノアルコール類を挙げることができる。

これらのアルコールにおいては、第一、第二または第三アルコールのいずれでもよい。また、1分子中に1個以上のエポキシ基を有する化合物と、1分子中に1個以上の水酸基、カルボキシル基、1級または2級アミノ基、メルカブト基を有する化合物との反応により得られる2級水酸基を1分子中に1個以上有する化合物もアルコール化合物として用いることができる。

フェノール化合物としては、石炭酸、クレゾール、キシレノール、カルバクロール、チモール、ナフトール等の一価フェノール；カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールF等の二価フェノール；ピロガロール、フロログルシン等の三価フェノールを挙げることができる。

これら一分子中に1個以上の水酸基を有する化

合物として好ましいのは、二価以上の水酸基を有するアルコール化合物またはフェノール化合物である。

粉末状アミン化合物(A)中の結合基(2)の好ましい濃度範囲は、1～200 meq/Kgである。結合基(2)の濃度が1 meq/Kgより低い場合には、配合品の可使時間が短い。また、200 meq/Kgより高い場合は硬化性が悪く、高温での硬化条件が必要となるため、実用的ではない。さらに好ましい結合基(2)の濃度範囲は、5～100 meq/Kgである。

また結合基(2)と結合基(1)の濃度の合計に対する結合基(2)の濃度比

結合基(2)

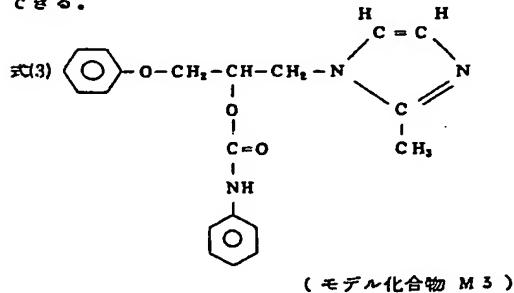
結合基(2) + 結合基(1)

が0.05～1.0の範囲が好ましい。濃度比が0.05より小さい場合には、化合物(A)の凝集力が強くなり、硬化温度を実用範囲より高めに設定する必要があり、1.0より大きい場合には逆に化合物(A)の凝集力が弱く、配合品の貯蔵安定性に欠け、機械的剪断力への抵抗性も低下する。

結合基(2)および結合基(1)の濃度の定量は、それぞれの結合基を有する式(1)および(2)に示すモデル化合物と、結合基(2)および結合基(1)を有せず、かつ特異な波長の赤外線を吸収する官能基を有する標準物質を用いて、検量線を作成した後に、標準物質と粉末状アミン化合物(A)を一定の比率で混合して、その混合物の赤外線の吸収強度、すなわち、1630～1680cm⁻¹および1680～1725cm⁻¹の吸収強度を測定し、検量線から濃度を算出すればよい。標準物質の例として、2,3-ジメチル-2,3-ジシアノブタンを挙げることができ、この物質の2220～2250cm⁻¹に存在するシアノ基に基づく吸収強度を利用できる。



また、結合基(2)の定量は、結合基(2)および結合基(1)と同様に、式(3)に示すモデル化合物と2,3-ジメチル-2,3-ジシアノブタンを用いて行うことができる。



本発明で用いられるエポキシ樹脂(B)は、特に限定するものではなく、平均して1分子当たり2個以上のエポキシ基を有するものであればよい。

例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、カテコール、レゾルシンなどの多価フェノール；またはグリセリンやポリエチレングリコールのような多価アルコールとエピクロルヒドリンを反応させて得られるポリグリシジルエーテル；あるいは α -オキシ安息香酸、 β -オキシナフトエ酸のようなヒドロキシカルボン酸とエピクロルヒドリンを反応させて得られるグリシジルエーテルエステル；あるいはフタル酸、テレフタル酸のようなポリカルボン酸とエピクロルヒドリンを反応させて得られるポリグリシジルエステル；あるいは4,4'-ジアミノジフェニルメタンや α -アミノフェノール等とエピクロルヒドリンを反応させて得られるグリシジルアミン化合物；さらには、エポキシ化ノボラック樹脂、エポキシ化クレゾールノボラック樹脂、エポキシ化ポリオレフィン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。好ましいエポキシ樹脂は、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルである。

本発明で用いられるマスター・バッヂ型硬化剤(

Ⅲ) を製造する方法として、例えばエポキシ樹脂(B) 中に 3 級アミノ基を有する粉末状化合物(a) を予め分散させておき、これにイソシアネート化合物を添加し、水の存在下で反応を行わしめる方法を挙げることができる。この反応によってコアの表面にシェルを形成させることができる。コアである粉末状アミン化合物(A) 中の結合基(x)、(y)、(z)の濃度調節は、①3 級アミノ基を有する化合物(A) に対する水分量、②3 級アミノ基を有する化合物(A) に対するイソシアネート化合物量及びイソシアネートの種類を変えることによって行うことができる。

エポキシ樹脂(B) 中に 3 級アミノ基を有する粉末状化合物(A) を予め分散させるには、三本ロール等の機械的剪断力を加えながら混合する方が好ましい。

エポキシ樹脂(B) は前記のエポキシ樹脂(B) の中から選ばれるものである。

粉末状アミン化合物(A) からなるコアの表面を覆うシェルの厚みは、平均層厚で 50~1000 μ が

好ましい。50 μ 以下では可使時間が十分でなく、10000 μ 以上では硬化温度が高くなりすぎるため実用的でない。ここでいう層の厚みは、透過型電子顕微鏡により観察される。特に好ましいシェルの厚みは、平均層厚で 100~1000 μ である。

本発明のマスターバッチ型硬化剤(Ⅲ) の必須の成分であるエポキシ樹脂(B) は、3 級アミノ基を有する化合物(a)を水の存在下でイソシアネート化合物と反応させるための媒体としての役割を有しているが、さらにエポキシ樹脂(B) の一部が粉末状アミン化合物(A) と反応してシェルを形成することによって硬化剤としての貯蔵安定性を向上させうるという積極的な役割をも有している。

本発明で使用する粉末状アミン化合物(A) とエポキシ樹脂(B) との重量比率は 1/0.1~1/500 の範囲である。1/0.1 より大きい場合には、粉末状アミン化合物(A) がエポキシ樹脂(B) 中に分散できない。

1/500 より小さい場合には、硬化剤としての性

能を発揮しない。好ましくは 1/1~1/5 である。

本発明のマスターバッチ型硬化剤は、室温で液状又はペースト状である。

エポキシ樹脂に本発明のマスターバッチ型硬化剤を均一に混合して配合品を得るために、特別の装置を必要とせず、十分に攪拌するだけでよい。また三本ロールなどの機械的剪断力を加えながら混合してもよい。

本発明のマスターバッチ型硬化剤を用いて硬化させるエポキシ樹脂は、平均して 1 分子当たり 2 個以上のエポキシ基を有するものであればよい。例えば、ビスフェノール A、ビスフェノール F、カテコール、レゾルシン等の多価フェノール；またはグリセリンやポリエチレングリコールのような多価アルコールとエピクロルヒドリンを反応させて得られるポリグリシジルエーテル；あるいは p-オキシ安息香酸、 β -オキシナフトエ酸のようなヒドロキシカルボン酸とエピクロルヒドリンを反応させて得られるグリシジルエーテルエステル；あるいはフタル酸、テレフタル酸のようなボ

リカルボン酸とエピクロルヒドリンを反応させて得られるポリグリシジルエステル；あるいは 4,4'-ジアミノジフェニルメタンや α -アミノフェノール等とエピクロルヒドリンを反応させて得られるグリシジルアミン化合物；さらにはエポキシ化ノボラック樹脂、エポキシ化クレゾールノボラック樹脂、エポキシ化ポリオレフィンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

好ましいエポキシ樹脂は、ビスフェノール A のジグリシジルエーテルである。

本発明のマスターバッチ型硬化剤とエポキシ樹脂の混合比は、硬化性、硬化物の特性の面から決定されるものであるが、好ましくはエポキシ樹脂 100 重量部に対して、マスターバッチ型硬化剤を 0.1~100 重量部を用いればよい。0.1 重量部未満の場合には、十分な硬化性能を得るのに長い時間を必要として実用的でないし、100 重量部を超える場合には、エポキシ樹脂と混合した時に配合品の粘度が高くなり、硬化過程において発熱が大きくて硬化のコントロールが困難になる。

本発明のマスターバッチ型硬化剤を用いる一液性エポキシ樹脂配合品には、本発明の硬化剤以外の硬化剤を併用してもよい。併用する硬化剤としては、例えば、以下のものを挙げることができる。

ジシアンジアミド、メチルグアニジン、エチルグアニジン、プロピルグアニジン、ブチルグアニジン、ジメチルグアニジン、トリメチルグアニジン、フェニルグアニジン、ジフェニルグアニジン、トルイルグアニジン等のグアニジン類；コハク酸ジヒドロジド、アジピン酸ジヒドロジド、グルタル酸ジヒドロジド、セバシン酸ジヒドロジド、フタル酸ジヒドロジド、イソフタル酸ジヒドロジド、テレフタル酸ジヒドロジド、*p*-オキシ安息香酸ヒドロジド、サリチル酸ヒドロジド、フェニルアミノプロピオン酸ヒドロジド、マレイン酸ジヒドロジド等の酸ヒドロジド類；ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、メタフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミン、ジアミノトルエン、ジアミノキシレン、ジアミノジフェニルアミン、ジアミノビフェニル、ビス(3-クロ

サヒドロフタル酸、無水メチルヘキサヒドロフタル酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸、無水メチルナジック酸等の酸無水物であり、

$$1 \leq \frac{\text{酸無水物}}{\text{硬化剤 (1)}} \leq 1.000$$

の範囲で用いると、耐熱性、耐水性に優れ、かつ硬化性と貯蔵安定性に優れた性質を与える。

また、本発明のマスターバッチ型硬化剤を用いて一液性エポキシ樹脂配合品を製造する場合には、所望によって、增量剤、補強材、充填材、顔料、有機溶剤、反応性希釈剤、非反応性希釈剤、変性エポキシ樹脂等を添加することができる。

充填材の例としては、例えば、コールタール、ガラス繊維、アスベスト繊維、ほう素繊維、炭素繊維、セルロース、ポリエチレン粉、ポリプロピレン粉、石英粉、粒物性けい酸塩、雲母、アスベスト粉、スレート粉、カオリン、酸化アルミニウム三水和物、水酸化アルミニウム、チオーカ粉、石こう、炭酸カルシウム、三酸化アンチモン、ベントン、シリカ、エアロゾル、リトボン、パライ

ル-4-アミノフェニル)メタン、ジアミノ安息香酸などの芳香族アミン類；無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水-3-クロロフタル酸、無水-4-クロロフタル酸、無水ベンゾフエノンテトラカルボン酸、無水コハク酸、無水メチルコハク酸、無水ジメチルコハク酸、無水ジクロルコハク酸、メチルナジック酸、ドデシルコハク酸、無水クロレンデック酸、無水マレイン酸等の酸無水物である。

好ましいのはグアニジン化合物および酸無水物である。

さらに好ましいグアニジン化合物は、ジシアンジアミドであり、接着強度の向上を図ることができる。この場合には、

$$0.02 \leq \frac{\text{ジシアンジアミド}}{\text{硬化剤 (1)}} \leq 50$$

の範囲で用いると、硬化性と貯蔵安定性の両立が計り易い。

また酸無水物として好ましいものは、無水ヘキ

ト、二酸化チタン、カーボンブラック、グラファイト、酸化鉄、金、アルミニウム粉、鉄粉等を挙げることができ、これらは、いずれもその用途に応じて有効に用いられる。

有機溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル等が挙げられる。

反応性希釈剤としては、例えば、ブチルグリシジルエーテル、*N,N*-ジグリシジル-*o*-トルイジン、フェニルグリシジルエーテル、ステレンオキサイド、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル等が挙げられる。

非反応性希釈剤としては、例えば、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルアジベート、石油系溶剤等が挙げられる。

変性エポキシ樹脂としては、例えば、ウレタン変性エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂、アルキッド変性エポキシ樹脂等が挙げられる。

参考例1 (3級アミノ基を有する化合物(a)の合成)

ビスフェノールA型エポキシ樹脂AER-330(旭化成工業製、エポキシ当量185)1モルと2-メチルイミダゾール1.5モルを、メタノールとトルエン中、80°Cで反応させた後、溶媒を減圧で留去することによって、固体状化合物を得た。

これを粉碎して、平均粒径5μの粉末状アミン化合物X-1を得た。

参考例2(同上)

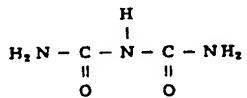
ビスフェノールA型エポキシ樹脂AER-661R(旭化成工業製、エポキシ当量470)1モルとジメチルアミン2モルを反応させて、固体状化合物を得た。これを粉碎して、平均粒径8μの粉末状アミン化合物X-2を得た。

参考例3(同上)

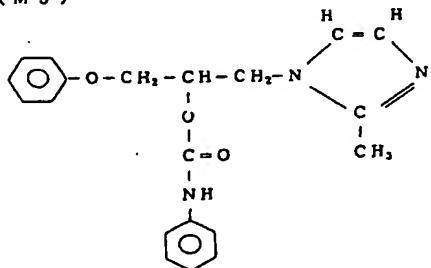
フェニルグリシジルエーテル4モルにジアミノジフェニルメタン1モルを反応させて、固体状化合物を得た。これを粉碎して、平均粒径5μの粉末状アミン化合物X-3を得た。

～1660cm⁻¹の吸収帯の面積と標準物質の面積比をとり、実測値をプロットすることによって、重量比と面積比の間に直線関係($y=bx$)があることを示している。

同様にして、モデル化合物(M2)



の1680～1725cm⁻¹の吸収帯面積、およびモデル化合物(M3)



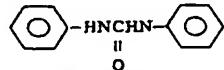
の1730～1755cm⁻¹の吸収帯面積と標準物質の2220～2250cm⁻¹の吸収帯の面積比と、実際の重量

参考例4 (結合基x、y、zを有する化合物の合成)

ジフェニルメタンジイソシアネート1モルに0.5モルのヘキサメチレンジアミンを加え60°Cで2時間反応させておき、これにビスフェノールA0.75モルを加えて、さらに反応を行うことによってポリマーPを得た。このポリマーPのIRスペクトルを測定した結果、1630～1680cm⁻¹と1680～1725cm⁻¹に吸収帯が得られた。

参考例5 (検量線の作成)

標準物質として2,3-ジメチル-2,3-ジシアノブタンを用い、これとモデル化合物(M1)



とから、実際の重量比とモデル化合物(M1)の1630～1660cm⁻¹の吸収帯の面積と、標準物質の2220～2250cm⁻¹の吸収帯の面積比とを関係づける検量線を作成した。その結果を第1図に示す。

すなわち、縦軸にはモデル化合物(M1)と標準物質の重量比を、横軸にはモデル化合物(M1)の1630

～1660cm⁻¹の吸収帯の面積と標準物質の面積比をとり、実測値をプロットすることによって、重量比と面積比の間に直線関係($y=bx$)があることを示している。

第1図から測定サンプルの重量当たりの各結合基濃度を求めるのは以下の方法のとおりである。

すなわち、精粹した測定サンプルと標準物質を混合し、IRチャートから1630～1660cm⁻¹、1680～1725cm⁻¹、1730～1755cm⁻¹及び2220～2250cm⁻¹のピーク面積を求める。この面積からそれぞれの面積比、すなわち1630～1660cm⁻¹と2220～2250cm⁻¹のピーク面積比、1680～1725cm⁻¹と2220～2250cm⁻¹のピーク面積比及び1730～1755cm⁻¹と2220～2250cm⁻¹のピーク面積比を求め、第1図からそれぞれのピークに対応する直線、例えば1630～1660cm⁻¹の場合にはモデル化合物(M1)に関する直線を用いてモデル化合物(M1)/標準物質の重量比を求める。

この重量比からモデル化合物(M1)のウレア基当量/標準物質重量に換算することによって、測定サンプルの1630～1660cm⁻¹の吸収を有する結合基当量を求める。得られた結合基当量を測定サンプ

ルの重量で割ることによって、測定サンプル重量当たりの結合基濃度が得られる。その他の吸収においても同様の方法を用いればよい。

(なお、第1図において、 x 、 y は各結合基/標準物質に基づいている。)

なお、IRスペクトルの測定には、日本電子製FT-IR(JIR-100)を用いた。

実施例1

参考例4で得られたポリマーP 1gを、99gのキシレン/メタノール(1/1)の混合溶剤に溶解した。この溶液中に、予め平均5μに粉碎した1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール(2PZ-CN)50gを加えて、25℃で5分間攪拌した後、すみやかに濾過を行って、ケーキを漉別し、そのケーキを50℃で5~10mmHgの減圧下に混合溶剤を揮散させた。その際、濾液中の不揮発分を測定したところ、0.3重量%であり、残りの0.7重量%は2PZ-CNに付着したものである。

こうして得られた粉末状化合物を10g採り、これにAER-331(ビスフェノールA型エポキシ樹脂、

平均で5μに粉碎した2PZ-CNの10gにAER-331 140gを加えて、三本ロールを用いて配合品F-2を得た。F-2の初期粘度は25℃で250ボイズであり、これを50℃の雰囲気に1週間放置したところ、配合品はゲル化した。

実施例2

(マスターバッチ型硬化剤の合成)

攪拌器、温度検出器を備えた1Lのセパラブルフラスコ中で、AER-331の400gに粉末アミン化合物X-1の200g、さらに水5gを加えて均一に混合したのち、トリレンジイソシアネート(TDI)18gを加えて、40℃で攪拌しながら2時間反応を続けたところ、残存するTDIは0.1g以下となり、マスターバッチ型硬化剤H-2を得た。

(マスターバッチ型硬化剤の分析)

マスターバッチ型硬化剤H-2の15gをキシレン100gと混合して1昼夜放置したところ、キシレンに不溶の成分が沈殿してきた。この沈殿物を漉別したところ、5.6gの沈殿物が得られた。濾液からキシレンを減圧乾燥して、残った粘稠な液体は

旭化成錫製、エポキシ当量189)20gを加えて三本ロールを用いて均一に混合して、マスターバッチ型硬化剤H-1の30gを得た。

得られたマスターバッチ型硬化剤H-1の粘度は22万cps(25℃)であった。また40℃の雰囲気に1週間放置した後の粘度は25万cpsであり、殆んど粘度の変化はなかった。

このマスターバッチ型硬化剤30gに、更にAER-331の120gを加えて、三本ロールを用いて、120g/分の吐出量で混合し、配合品F-1を得た。

配合品F-1を50℃で放置して粘度の変化を調べた。配合品の初期粘度は、25℃で190ボイズであった。50℃で1週間経過後の粘度は250ボイズであり、粘度倍数は1.32倍であった。

また、配合品F-1の120℃でのゲル化時間を熱板上でのストロークキュア法で調べたところ、210秒であり、硬化可能であることがわかった。

比較例1

IR分析、KI-HCl方法によるエポキシ当量の測定によりAER-331であると同定された。

一方、沈殿物を40℃で減圧乾燥させて分析用サンプルを得た。この分析用サンプル3.3gに標準物質として2,3-ジメチル-2,3-ジシアノブタン10mgを加え、乳鉢で粉碎混合後、その配合品2gを50mgのKBrと共に粉碎し、錠剤成型機を用いて直径8mmの錠剤を作成した。

本錠剤を用いて、日本電子錫製JIR-100型のFT-IR測定装置により赤外スペクトル図を得た。得られた図のうち、1500~1800cm⁻¹の赤外線の波長領域におけるスペクトル図から予め作成した検量線を用いて、結合基の濃度を求めたところ、55meq/Kgの粉末状アミン化合物であった。

1680~1725cm⁻¹の波長領域および1730~1755cm⁻¹の波長領域の吸収も全く同様にして、結合基の結合基を求めたところ、それぞれ25meq/Kg、15meq/Kgであった。

本硬化剤H-2の30gに、AER-331の100gおよびエポメートB-002(油化シェル社製硬化

剤)40gを加え、25℃で硬化させて電子顕微鏡用の試料を作成した。その試料をスライスして、透過型電子顕微鏡により断面を撮影し、第2図に示した。第2図からシェルが形成されていることが分かる。

(配合品の作成)

AER-331の100gに、マスターバッヂ型硬化剤H-2の30gを加えて予め粗混練したのち、三本ロール(5インチ径)を用いて、110g/分の吐出量で均一に混合して配合品F-2を作成した。

(配合品F-2の物性測定)

(1)配合品F-2を25℃及び50℃で放置して粘度の変化を調べた。配合品の初期の粘度は、25℃で180ボイズであった。25℃で1年経過後の粘度は190ボイズであり、ほとんど粘度の変化はなかった。また、50℃で1週間経過後の粘度は、25℃で220ボイズであり、実用上問題になる粘度変化を観察できなかった。

(2)配合品の100℃及び120℃におけるゲルタイムをストロークキュア法で調べたところ、それぞ

れ540秒、120秒であった。

(3)配合品を用いて、鉄-鉄の接着を行い、100℃で30分間硬化を行った後、室温でその引張剪断強さを測定したところ、130kg/cm²であった。

比較例2

粉末状アミン化合物X-1の8gをAER-331の100gに加えて、予め粗混練した後、三本ロールを用いて、110g/分の吐出量で硬化剤を充分エポキシ樹脂中に分散して、配合品Kを作成した。

配合品Kを夫々25℃、50℃で放置して粘度の変化を調べた。配合品の初期粘度は、25℃で180ボイズであった。25℃で1週間経過後に、粘度は15000ボイズ以上であったが、50℃では12時間後にゲル化した。

この粉末状アミン化合物硬化剤を、エポキシ樹脂配合品中に包埋し、25℃でその配合品を硬化させた。その硬化物をスライスし、透過型電子顕微鏡を用いてその断面写真を撮影し、その結果を第3図に示した。第3図から粉末状アミン化合物の表面には、全く殻状の層が形成されていないこと

が分かる。

実施例3

(マスターバッヂ型硬化剤の合成)

実施例2において、5gの水を加える代わりに、粉末アミン化合物X-1を調湿することによって粉末アミン化合物X-1中の水分含有率を2.5%とする以外は同様の方法で、マスターバッヂ型硬化剤H-3を得た。

(マスターバッヂ型硬化剤の分析)

実施例2と同様にしてマスターバッヂ型硬化剤を分析したところ、以下のとおりであった。

結合基(1) 45meq/Kg

結合基(2) 21meq/Kg

結合基(3) 17meq/Kg

(配合品の作成)

ビスフェノールAD(三井石油化学製)エポキシ樹脂100gに、マスターバッヂ型硬化剤25gを加えて、予め粗混練したのち、三本ロールを用いて、110g/分の吐出量で均一に混合して、配合品F-3を作成した。

(配合品F-3の物性測定)

(1)配合品F-3を50℃で放置して粘度の変化を調べた、配合品F-3の初期粘度は、25℃で110ボイズであり、50℃で1週間放置後の粘度は、25℃で180ボイズであり、実用上問題になる粘度変化を観測できなかった。

(2)配合品F-3の100℃におけるゲルタイムをストロークキュア法で調べたところ、620秒であった。

比較例3

(マスターバッヂ型硬化剤の合成)

実施例2において、5gの水の添加をせずに、マスターバッヂ型硬化剤H-4を得た。

(マスターバッヂ型硬化剤の分析)

実施例2と同様にして、マスターバッヂ型硬化剤を分析したところ、結合基(1)および結合基(2)は殆ど検出されなかった。

(配合品の作成)

(1)実施例2において用いたマスターバッヂ型硬化剤H-2の代わりに、マスターバッヂ型硬化剤

H-4を用いる以外は同様にして配合品F-4を作成した。

(2)配合品F-4の作成において三本ロールを用いることなしに、スパチュラを用いて混合することにより配合品F-5を作成した。

(配合品の物性測定)

配合品を50℃に放置して粘度の変化を調べた。初期粘度は、25℃でF-4が190ボイズ、F-5が210ボイズであった。50℃で1週間放置後に、F-4は25℃で2,000ボイズ以上であり、殆ど流动しなかった。

一方F-5は25℃で450ボイズであり、この配合品は三本ロールによる機械的剪断力により、貯蔵安定性が悪化することが分かった。

実施例4 および5

実施例2の硬化剤の合成において、加える水の量を夫々2.5g、10gと変えて、マスターバッヂ型硬化剤H-5、6を合成した。

得られた硬化剤F-5、6を実施例2と同様の方法で、結合基(4)、(6)および(2)の濃度を分析した。

表2

		F-6	F-7
配合品の粘度 (25℃.4イイ)	初期	170	175
	50℃.1週間後	320	180
100℃でのゲルタイム(秒)		510	620
引張剪断強さ(Kg/cm ²)		135	127

実施例6

実施例2の硬化剤の合成において、加えるTDIの量を9gに変えて、マスターバッヂ型硬化剤H-7を得た。

得られた硬化剤H-7を実施例2と同様の方法で、結合基(4)、(6)および(2)の濃度を調べた。その結果を表3に示す。

表3

		H-7
結合基(4)	meq/Kg- 粉末アミン化合物	32
結合基(6)	〃	13
結合基(2)	〃	8

その結果を表1に示す。

表1

		H-5	H-6
結合基(4)	meq/Kg- 粉末アミン化合物	10	270
結合基(6)	〃	8	185
結合基(2)	〃	8	25

本発明のマスターバッヂ型硬化剤H-5、H-6を用いて、実施例2と同様にして、配合品F-6、F-7を作成した、その配合品を用いて、実施例2と同様にして、50℃1週間放置後の粘度変化、100℃のゲルタイム、鉄-鉄による引張剪断強さを測定した。

その結果を表2に示す。

実施例7 および8

実施例2の硬化剤の合成において、用いるAER-331の量を夫々200g、800gと代えて、マスターバッヂ型硬化剤H-8、H-9を得た。

得られたマスターバッヂ型硬化剤H-8、H-9を用いて表4に示す配合で、配合品F-8、F-9を作成した。その配合品を用いて、実施例2と同様にして、50℃で1週間放置後の粘度変化、100℃のゲルタイムを測定した。結果を併せて表4に示す。

表4

		F-8	F-9
配合 AER-331	AER-331	110	85
	マスターバッヂ型硬化剤 H-8	16	—
	H-9	—	40
配合品の粘度 (25℃.4イイ)	初期	190	185
	50℃.1週間後	210	215
100℃でのゲルタイム(秒)		550	570

実施例9

実施例2において、TDIの代わりにMR-200(日本ポリウレタン翻版、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート)を用いることによってマスターバッチ型硬化剤H-10を得た。

得られた硬化剤H-10を実施例2と同様の方法で分析したところ、キシレン不溶分は6.0%であり、結合基(1)、(2)及び(3)の濃度を分析した。その結果を表5に示す。

表5

		H-10
結合基(1)	meq/Kg- 粉末アミン化合物	250
結合基(2)	“	166
結合基(3)	“	56

実施例10及び11

実施例2において、用いる粉末アミン化合物X-1の代わりに、粉末アミン化合物X-2、X-3を用いてマスターバッチ型硬化剤H-11、H-

12を得た。得られた硬化剤H-11、12を用いて、実施例2と同様にして配合品F-10、F-11を作成した。その配合品を用いて、実施例2と同様にして、50℃1週間放置後の粘度変化、120℃のゲルタイム、および硬化物のガラス転移温度Tgを測定した。その結果を表6に示す。

表6

配合品の粘度変化 (25℃・ボイズ)	50℃・1週間後の粘度		1.2	1.8
	F-10	F-11		
初期粘度				
120℃でのゲルタイム(秒)	170	220		
Tg(℃)*	120	135		

*120℃で30分の硬化

実施例12

予め平均粒径3μmに粉碎したジシアソジアミド100gに、AER-331の200gを加えて均一に分散させておく。このジシアソジアミド分散のエポキシ樹脂150gに、実施例2で得られたマスターバッチ型硬化剤H-2の50g及び150gを夫々添加することによって新たにマスターバッチ型硬化剤H-13及びH-14を得た。AER-331の95g、EP-4023(アデカ樹脂、CTBN変性エポキシ樹脂)5g、炭酸カルシウム20gに、マスターバッチ型硬化剤H-13、およびH-14を加えて均一に混合し、配合品F-12、F-13を得た。

本配合品の50℃での粘度変化、140℃でのゲル化時間及び140℃で30分間硬化させたときの鉄-鉄の引張剪断接着強さを表7に示す。

表 7

	F-12	F-13
配合品の粘度変化	1.3	1.5
140 ℃でのゲルタイム(秒)	90	65
引張剪断接着強さ(Kg/cm)	185	165

実施例13

実施例2 で得られたマスターパッチ型硬化剤H-2の10gに無水メチルヘキサヒドロフタル酸90gを混合することによってマスターパッチ型硬化剤H-15を得た。

エピクロン830(大日本インキ錫製、ビスフェノールF型エポキシ樹脂)100gにマスターパッチ型硬化剤H-15の85gを加えて均一に混合して、配合品F-14を得た。

F-14の50℃で1週間放置後の粘度変化は2.5倍

ヘッドライト、ガソリンタンクの接着、ポンネット等のヘミングランジ部の接着、ボデーおよびルーフ部の鋼板の組合せ；あるいは電気分野ではスピーカーマグネットの接着、モーターコイルの含浸及び接着、テープヘッド、バッテリーケースの接着、蛍光灯安定器の接着；あるいは電子分野ではダイポンディング用接着剤、ICチップ封止剤、チップコート材、チップマウント材、プリント基材の接着剤、フィルム接着剤等が挙げられる。

塗料関係においては、粉体塗料用、あるいは特殊な分野としてソルダーレジストインキ、導電性塗料等が挙げられる。

また、電気絶縁材料、積層構造体等にも利用できる。

4. 図面の簡単な説明

第1図はモデル化合物の標準物質に対する重量比と18チャートの面積比の関係を示すグラフである。

第2図は実施例2によって得られた硬化剤(II-

であった。F-14を100 ℃/3時間+150 ℃/3時間で硬化させたときの熱変形温度は、135 ℃であった。

(発明の効果)

本発明のマスターパッチ型硬化剤は、前記の実施例及び比較例から明らかなように、以下の優れた硬化特性を与える効果が得られる。

(1)マスターパッチ型硬化剤なので、エポキシ樹脂に容易に均一に分散する。

(2)保存安定性(ポットライフ)に優れているために、常温において何ら性能の変化がなく、長い期間安定に保存することができる。

(3)一液性配合組成物を容易に製造できるので、使用時の作業性が改良され、また製品の高い信頼性が得られる。

(4)硬化に要する温度が低く、かつ硬化時間が短い。

(5)機械的な外力を加えなくても、所定の温度以上の加熱によって、良好な硬化物を与える。

このような効果を生かして広い用途分野に利用できる。

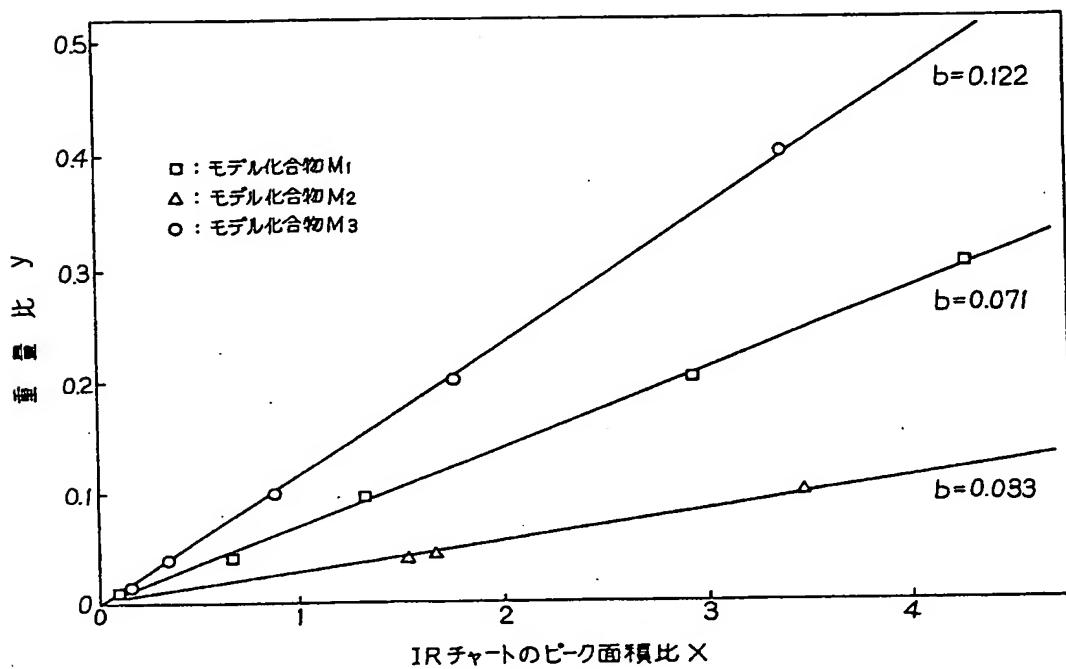
例えば接着剤関係において、自動車分野では

2)の粒子構造(図面)を示す電子顕微鏡写真である。

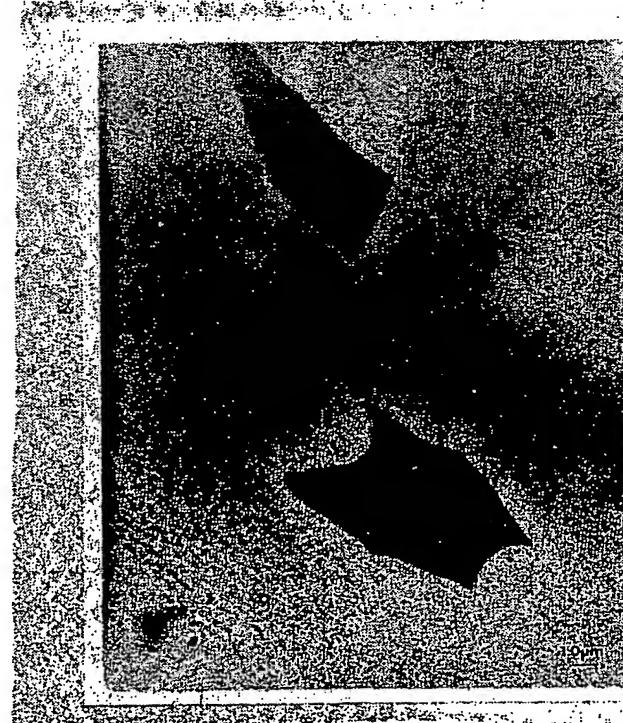
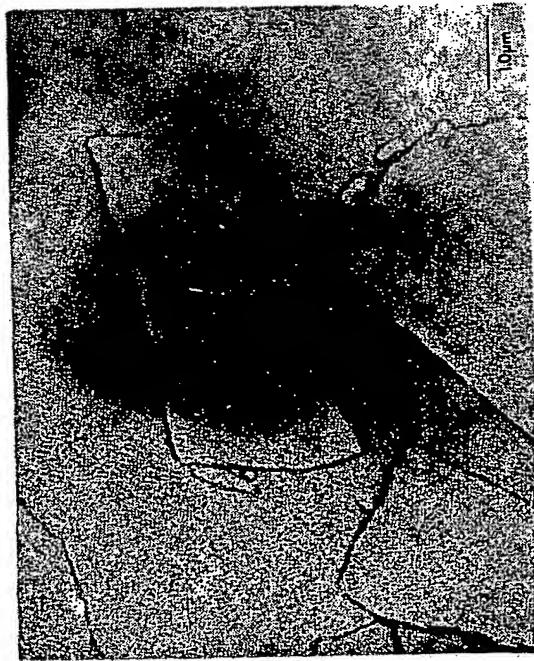
第3図は比較例2によって得られた粉末状アミン化合物硬化剤の粒子構造(断面)を示す電子顕微鏡写真である。

代理人 清水 (ほか1名)

第1図



第2図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.